

УДК 622.276.63

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ КИСЛОТ С КАРБОНАТНОЙ ПОРОДОЙ

Солодовников А.О.,

научный руководитель д-р хим. наук Андреев О.В.

Тюменский государственный университет

От 50 до 60 % современных мировых запасов нефти сосредоточено в карбонатных продуктивных отложениях. Основным фактором, ограничивающим массовое внедрение технологий солянокислотного воздействия на засоленные карбонатные коллекторы, является высокая скорость взаимодействия соляной кислоты с породой, состоящей на 90% и более из доломита и кальцита. Прискважинная зона более интенсивно растворяется по сравнению с удаленными зонами пласта. Во многих работах отмечается, что каждая последующая солянокислотная обработка менее эффективна, чем предыдущая и необходимо снижать скорость химического взаимодействия между кислотой и породой.

Развивающимся направлением является создание кислот из неагрессивных реагентов непосредственно перед закачкой растворов в пласт. Такими реагентами в частности являются: композиционная смесь параформа и хлорида аммония, сульфаминовая кислота, азотнокислая мочеви́на.

Цель работы состоит в построении кинетических кривых растворения горной породы в растворах кислот и обработке результатов с помощью уравнения Авраами-Колмогорова-Ерофеева.

Для сопоставления реакционной способности растворов сухокислот использован гравиметрический метод анализа в статическом режиме. Эксперимент проводился при температуре 22°C. Каждый эксперимент выполняли 3 раза, результаты параллельных опытов усреднены. Для установления кинетических закономерностей использовано уравнение химической кинетики Авраами-Колмогорова-Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (1)$$

где: α – доля убыли массы порошка горной породы карбонатного состава при обработке различными растворами сухокислотных композиций; τ – время обработки различными растворами сухокислотных композиций; k – коэффициент характеризующий константу скорости убыли массы образца при обработке растворами сухокислотных композиций; n – коэффициент при временном параметре в уравнении Авраами-Колмогорова-Ерофеева.

Константу скорости (K) убыли массы образцов рассчитывали с использованием поправки Саковича:

$$K = n \times k^{1/n} \quad (2)$$

Количественные характеристики взаимодействия кислотных растворов с породой установлены для водных и водно-солевых систем. Обработка кинетических зависимостей с использованием уравнения Авраами-Колмогорова-Ерофеева, позволяет определить значения констант реакций.

Относительная емкость раствора соляной кислоты в реакции с карбонатной породой принята равной 1. Емкость остальных кислотных композиций оказалась меньше. В ряду соляная кислота – сульфаминовая кислота – азотнокислая мочеви́на – смесь параформа и хлорида аммония возрастает мольная доля кислоты не вступившей в реакцию. За исключением смеси параформа и хлорида аммония закономерность коррелирует с уменьшением констант диссоциации, реакций образования катионов водорода.

В кислотном водно-солевом растворе карбонатная порода растворяется по изменившимся закономерностям. Соляная кислота проявила одну и ту же емкость как водно-кислотном, так и водно-кислотном солевом растворе, несмотря на присутствие значительной концентрации анионов Cl^- . Данный результат полностью согласуется с величиной константы диссоциации соляной кислоты. Существенно снизилось количество азотнокислой мочевины, вступившей в реакцию. В водном растворе азотнокислой мочевины растворилось 22,5% породы, в солевом растворе экспериментальная емкость заметно снизилась и прореагировало только 14% (табл. 1).

Табл. 1.

Характеристики взаимодействия кислотных растворов
с порошками карбонатной породы в дистиллированной воде

Раствор кислоты	Константа диссоциации	Убыль массы карбонатной породы, %		% кислоты, прореагировавшей с породой	
		1	2	1	2
Соляная кислота	$1 \cdot 10^7$	26	26	100	100
Сульфаминовая кислота	$1,0 \cdot 10^{-1}$	25	23	96,2	88,5
Азотнокислая мочевина	$1,5 \cdot 10^{-14}$	22,5	14	88,5	53,6
Смесь параформа и хлористого аммония	$1,8 \cdot 10^{-4}$	22	21	84,6	80,8

1 – водно-кислотный раствор, 2 – водно-солевой кислотный раствор.

Для раствора параформа и хлорида аммония проценты прореагировавшей породы составляют 22 и 21%. Сопоставимую активность в обоих видах растворов проявляет сульфаминовая кислота, прореагировавшая с 25 и 23% карбонатной породы соответственно.

Значение констант интегрально характеризуют гетерогенную реакцию взаимодействия кислот с карбонатной породой. Для соляной кислоты значения константы не изменилось. Константы реакций для остальных кислотных реагентов снизились для солевых систем (табл. 2).

Табл. 2.

Константы скоростей взаимодействия кислот с карбонатной породой в
дистиллированной воде и солевом растворе ($C_{\text{NaCl}} = 150 \text{ г/л}$)

Раствор кислоты	Константа скорости в дистиллированной воде, K_1	Константа скорости в солевом растворе, K_2	K_2/K_1
HCl	0,030	0,030	1
NH_2HSO_3	0,029	0,027	0,93
$\text{H}_2\text{NCONH}_2 \cdot \text{HNO}_3$	0,026	0,015	0,58
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCHO}$	0,025	0,023	0,93

При взаимодействии растворов сухокислот, взятых в эквивалентных количествах, с горной породой карбонатного состава наибольшую скорость растворения породы демонстрирует соляная кислота, наименьшую – смесь параформа и хлорида аммония и азотнокислая мочевина. Снижается доля кислоты, вступающей во взаимодействие. Реакции между сульфаминовой кислотой и карбонатами в дистиллированной воде и рассоле, наиболее продолжительны по времени, незначительно изменяется емкость кислоты в реакции. Сульфаминовая кислота перспективна для применения в пластовых условиях с высокой минерализацией вод.